

⑱ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭56—133719

⑤ Int. Cl.³
G 02 F 1/17
C 09 K 9/00

識別記号

庁内整理番号
7267—2H
7229—4H

④ 公開 昭和56年(1981)10月20日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑭ 通電着色鏡

① 特 願 昭56—31435

② 出 願 昭56(1981)3月6日

優先権主張 ③ 1980年3月7日 ③ 西ドイツ
(DE) ③ P 3008768.4

⑦ 発 明 者 フリートリツヒ・ゲー・カー・
パウケ
ドイツ連邦共和国6500マインツ
・カイゼルシュトラッセ26

⑦ 発 明 者 デーテル・クラウス
ドイツ連邦共和国6500マインツ
21オルキデーンヴェーク4

⑦ 発 明 者 ベルント・メッツ

⑦ 発 明 者 フォルカー・パクヴェート
ドイツ連邦共和国6500マインツ
・カイゼルシュトラッセ36
① 出 願 人 イエナ・グラスヴェルク・ショ
ット・ウント・ゲノツセンシャ
フト
ドイツ連邦共和国6500マインツ
・ハッテンベルクシュトラッセ
10

⑦ 代 理 人 弁理士 八田幹雄

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

通電着色鏡

2. 特許請求の範囲

1. 周囲環境から密封され、かつ少なくとも一つの電極、少なくとも一つの通電着色層、反射体、少なくとも一つのイオン伝導層および同時にイオン貯蔵層であるが前記反射体と同一ではない少なくとも一つのイオン供給層よりなる通電着色鏡において、該イオン伝導層が実質的にイオン伝導性無機固体であることを特徴とする通電着色鏡。

2. 反射体は金属層である特許請求の範囲第1項に記載の通電着色鏡。

3. 金属層は、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金またはその混合物である特許請求の範囲第2項に記載の通電着色鏡。

4. 金属層はルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウムまたは白金の1種または2種以上と銀、金またはこれらの組合せとの合金である特許請求の範囲第3項に記載の通電着色鏡。

5. 反射体は誘電性の連続体である特許請求の範囲第1項に記載の通電着色鏡。

6. イオン貯蔵層は同時に通電着色層である特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

7. イオン貯蔵層は元素の周期律表の第ⅣB族、第ⅤB族、第ⅥB族または第Ⅶ族中の少なくとも一つの元素の少なくとも一つの酸化物である特許請求の範囲第6項に記載の通電着色鏡。

8. イオン貯蔵層は元素の周期律表の第ⅤB族または第ⅥB族中の元素の少なくとも一つの酸化物を含有するガラスである特許請求の範囲第6項に記載の通電着色鏡。

9. イオン貯蔵層はグラファイトである特許請求の範囲第1項ないし第5項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

10. イオン貯蔵層は実質的にグラファイトと元素の周期律表の第ⅣB族、第ⅤB族、第ⅥB族または第Ⅶ族中の少なくとも一つの元素の少なくとも一つの酸化物とよりなるものである特許請求の範囲第

1 項ないし第 6 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

11. イオン貯蔵層は白金、パラジウムまたはニッケルを含有してなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 10 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

12. イオン貯蔵層は FeTi および／または LaNi₅ を含有してなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 11 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

13. イオン伝導層はケイ素、ジルコニウム、チタンまたはそれらの混合物の酸化物を含有してなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 12 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

14. イオン伝導層は元素の周期律表の第ⅠA族または第ⅡB族中の少なくとも一つの元素の少なくとも一つのフッ化物を含有してなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 12 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

15. 密封は有機接着剤により行なわれてなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 14 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

16. 密封は有機ワニスにより行なわれてなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 14 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

17. 密封は無機材料の層により行なわれてなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 14 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

18. 密封はガラス、プラスチックまたは金属製の固体板により行なわれてなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 17 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

19. 製造中に隣接するイオン貯蔵層に水素を供給するための触媒層をさらに設けてなる特許請求の範囲第 1 項ないし第 18 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

20. 触媒層は鏡の製造完了後に電極として作用するものである特許請求の範囲第 19 項に記載の通電着色鏡。

21. 接着剤、ワニスまたは無機材料は電子を伝導するものである特許請求の範囲第 15 項ないし第 17 項のいずれか一つに記載の通電着色鏡。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、通電着色鏡 (electrochromatic mirror) およびその製造方法に関するものである。

電場に適用すると、その光学定数 (n, k) を変化させ、電場を消失させたのちも前記状態を維持し、かつ極反転後にはその元の状態に戻る物質は、通電着色性 (electrochromatic) として記載されている。

このような通電着色物質 [electrochromatic (EC) material] の代表的な例は WO₃ および MoO₃ であり、これはガラス担体上に薄膜として適用される場合には無色透明である。しかしながら、適当な量の電圧がこのような層に適用されると、適当なイオン、例えば陽子が一端から移動し、電子が他端からこの層に移動して青色のタングステンまたはモリブデンブロンズ H_xWO₃ および H_xMoO₃ をそれぞれ形成する。着色度は、前記層に放れた電荷の量により決定される。

他の物品との間にあつて、前記層は故意に暗くした光学ガラスまたは鏡用に使用される。例えば、

このような鏡は米国特許第 3,844,636 号に記載されている。このような公知の鏡の構成は、つぎのとおりである。

鏡の構成 (視線において)

ガラス EC物質 金属反射体 液状電解質 放電極 透明第2電極 ガラス
1 2 3 4 5 6 7

1 = 2 および 3 のための基材

2 = 例えば WO₃ 等のメタライズ層

3 = 例えば Pd 等 (第 1 電極) のメタライズ層

4 = 5 と 2 との間の流通用導電体としての液状電解質

5 = 例えば グラファイトまたは グラファイト+WO₃ をスプレーした層

6+7 = SnO₂ で被覆したガラス

この公知の鏡は、つぎのような方法で作用する。

対電極は、必要な水素イオンを供給する。弱い電圧が電極 3 および 6 (6 は正の極となる。) に加えられると、水素イオンは 5 から、また電子は電圧源から反射体 3 へ移動する。後者から水素原子が通電着色 (EC) 物質中に拡散し、かつ例えば EC 物質が WO₃ の場合には、着色度を決定する x

について $0 < x < 1$ を有する青色のタングステンブロンズ H_xWO_3 を形成する。

1 および 2 を通して見ると、3 の反射体の能力は減少している。この状態は、電圧を切った後も保持される。

極が反転すると、反転過程が起り、かつ層 2 は再び無色となる。

しかしながら、この公知の鏡には、種々の欠点がある。

(1) 使用される液状電解質は、 $-40 \sim +80^\circ\text{C}$ の全温度範囲には適しない。しかしながら、まぶしさのないバックミラーとしての EC 鏡に興味を示している自動車工業は、 $-40 \sim +80^\circ\text{C}$ の所定の温度で作用し得る能力を必要としている。

(2) 電解質が化学的に反射体または対電極に作用（腐食）するような方法で液状電解質と反射体および／または対電極との間に電気化学反応が起る。

(3) 製造工程で必要とする種々のタイプの工程（メタライズおよびスプレー工程、液充填工程等）のために、製造工程で高価となる。

(4) 鏡の破損（自動車事故）時に、（酸性である）電解質のスプレーからの火傷の危険がある。

イオン導電層が無機固体で構成されている通電着色鏡は、すでに米国特許第 3,712,710 号に記載されており、つぎのごとき鏡の構成を有している。鏡の構成（視線において）

ガラス 透明第 2 電極 EC 物質 固体電解質 反射体

1 2 3 4 5

1 = 2, 3, 4 および 5 の基材

2 = 透明な SnO_2 層

3 = 例えば WO_3 等のメタライズ層

4 = 陰極スパッタリングにより適用されるアルカリアルミネートの層

5 = アルカリ金属 (Me) のメタライズ層

この鏡は、つぎのような方法で作用する。

電極 2 および 5（5 は正の極となる。）に弱い電圧が加えられると、アルカリイオンは 5 から移動して変色を生じさせ、また電子は電圧源から EC 物質 3 中に移動し、かつ例えば EC 物質が WO_3 の場合には、着色度を決定する x について $0 < x < 1$

を有する青色のタングステンブロンズ Me_xWO_3 を形成する。

1, 2, 3 および 4 を通して見ると、5 の反射能力は減少している。この状態は、電圧を切った後も有効に残る。電圧を反転させると、反転過程が起り、層 3 は再び無色となる。

しかしながら、この公知の鏡には、種々の欠点がある。

(1) 3 および 4 がメタライズされかつ 4 が陰極スパッタリングされるので、製造工程で高価となりかつ長時間を要する。特に、陰極スパッタリングによる層の製造は、極めて長時間を要し、またメタライズおよびスパッタリングを同一受器内で行なう場合には、高価な陰極スパッタリングプラントまたは陰極スパッタリング設備を必要とする。

(2) アルカリイオンを反射体から除去し、後者にもどす間に 5 の反射能力を低下させるデンドライト (dendrites) が生成し、4 から生長し、かつこれにより 3 と 5 との間の短絡を生じさせる。

(3) アルカリ金属と仕上げられた未保護系の取扱い

は、有害な化学反応が起らないように不活性雰囲気中で行なわなければならない。

本発明の一般的な目的は、前記のごとき欠点を有しない新しい種類の通電着色鏡を創出することにある。

本発明の他の目的、特徴および利点は、明細書および特許請求の範囲の記載から当業者にとり明白となるであろう。

本発明の上記および他の目的、特徴および利点は、周囲環境から密封され、かつ少なくとも一つの電極、少なくとも一つの通電着色層、反射体、少なくとも一つのイオン伝導層および同時にイオン貯蔵層であるが反射体と同一ではない少なくとも一つのイオン供給層よりなり、該イオン伝導層は実質的にイオン伝導性無機固体である通電着色鏡を提供することによりその一つの面が達成される。

本発明による通電着色鏡は、イオン貯蔵層または EC 層のいずれかが過剰の適当なイオン、例えば水素イオンを含むように適当にチャージされた

薄層アキュムレータである。このタイプの完全にチャージされたアキュムレータの最大電圧は、水素イオンが使用される場合には通常約 0.5 V であり、水素イオン含有層に隣接する電極は負である。反射体により反射された光が強烈に減少させられるべき場合には、0.5 V 以上の正の電圧が用いられる。それで水素イオンはイオン貯蔵層から層系を逸じて EC 層に移動し、かつ光吸収化合物 H_xWO_3 (タングスブロンズ) を形成する。この方法は、連続的に高い電圧が用いられるので促進し続ける。しかしながら、これらは通常電氣的破裂により起る短絡を避けるために実質的に 5 V 以下である。

WO_3 層の所定の一定厚みのために、光減少度は H_xWO_3 における x の値により決定される。 WO_3 層に流れる電荷の量を調節することにより所望の程度の光減少を容易に設定することができる。

例えば 1.5 の屈折率を有する基材ガラスにおいて 4 % に当る一定の反射部分を減少させるために、基材の外側表面からの反射を減少させることが望

まれる。また、基材と透明電極との間の境界における反射部分を抑制するためには、屈折率 n を有する層を、 $\sqrt{n_{TE} \cdot n_{substrate}}$ の値を備えた屈折率 n を有する前者(境界)の前面に設けることができる。 n_{TE} (透明電極の屈折率)の値は、 SnO_2 または SnO_2 に富む In_2O_3 の通常使用される物質で約 2.0 である。所定の n を有する好適な層物質は Al_2O_3 および CeF_3 を含むが、これに限定されるものではない。スペクトルの可視範囲における光透過は、透明電極で 80 % 以上であるべきであり、その表面抵抗は 10 オーム/四角以上であるべきではない。このような性質を備えた層は、当業者により、例えばメタライジング、陰極スパッタリングおよび CVD により製造することができる。

通電着色 (EC) 層は、 WO_3 、 MoO_3 、 IrO_2 、 $WO_3 - MoO_3$ および $WO_3 - MoO_3 - M_2O$ 混合物 (M はアルカリ金属である。) より、または WO_3 ガラスより実質的になることができる。着色状態における反射光の強度と透明状態における反射光の強度との間の比率として定義することができる $i \leq$

0.01 の弱化要因 (weakening factor) を得るために、EC 層は 100 nm 以上の厚さにすべきである。2 ~ 5 μm の上限は、層厚が増大するにつれて生長する機械的張力により決定される。

水素イオンの「固体のイオン導体」層 (S.I. 層) への伝導は、水の包含により有利に行なうことが可能である。水の包含は、S.I. 層の適用の間に部分的な水蒸気圧を維持するか、あるいは水蒸気含有の大気中で仕上げた EC 系を貯蔵することにより達成できる。いずれの場合にも、例えば高速 (例えば SiO_2 では 5 nm / s) でメタライズを行なう場合あるいは増大させたガス圧 (例えば 5×10^{-4} mbar Ar) で生じることができるだけ多孔質である構造を有する S.I. 層が有利である。

最大では、S.I. 層は、電子が通過し得ることが起りそうもないようにするに十分な厚さにすべきである ($d \geq 15$ nm)。機械的張力および増大したイオン抵抗は、厚さの上限を決定するので、5 nm 以上の d 値は通常適当ではない。反射スペクトルの着色位置が与えられるか、あるいは EC 鏡の

反射能力が光輝状態で所望のスペクトル域内でできるだけ高くなければならない場合には、EC 層および S.I. 層の厚さは、もはや互いに別個に選定することはできず、それよりも干渉光学的に連結される。

できるだけ低い電子伝導性を有し、かつ水蒸気貯蔵性を有する物質は、所望のスペクトル域内で低い吸光性を有しかつ低反撥性を有しており、また実用上分解なしにメタライズされ得る能力は水素イオンでは S.I. 層の製造に好適である。このような物質としては、Si、Zr、B、Nd、La の酸化物およびそれらの混合物の酸化物、ショットーアウフダンブフグラス (SCHOTT-Aufdampfglas) 8329 (ショットメタライズガラス 8329) のようなメタライズガラス、さらには Mg、Ce、La、Nd、Y、Ca、Na、Li、Th のフッ化物およびそれらの混合物のフッ化物 (例えば水晶石) および上記酸化物の 1 種またはそれ以上が含まれるが、これらに限定されるものではない。

水素イオンが使用される場合には、一価のイオ

ンに対する高い透明性があれば、金属、例えば Ru、Os、Ir、Pd、Pt、Rh およびこれらと Ag、Au またはその組合せとの合金、好ましくは Pd、Pt、Ru および Pd-Ag 合金は反射体の製造に好適である。約 50 nm の層厚は通常充分である。したがって、反射体は固体金属と同じ反射能力を実際には有している。このような金属は酸化物やフッ化物に対する密着性が低いために、反射体層を薄く、光学的に不可視な密着性形成層で包むことが推奨される。Ti はこの目的に適することが判った。

反射体が同時に電極として作用しない場合には、電子を伝導する必要はないが $\frac{\lambda}{4 \cdot n}$ (ただし、 n は高い屈折率または低い反射性誘電性の屈折率を表わし、また λ は高い反射性スペクトル域の中心波長を表わす。) の厚さで、可変性の高低屈折を有する誘電性のイオン伝導層よりなる誘電鏡の形であり得る。このタイプの鏡は、僅かに数 (4~5) 層対を有していても、550 nm の波長で約 65% の反射性を有する Pd に比べて 90% 以上の反射性

とができる。隣接層は、水素原子を吸収でき、かつ水素イオンを伝導することができる。

このような好適な触媒物質としては、Pd、Pt、Rh、Ni、 La_2Ni_5 および FeTi があるが、これらに限定されるものではない。触媒層は極めて薄くてよく、例えば Pd では所望の効果を達成するのに 1 nm の厚さを有すれば充分である。同時に電極として作用する場合には、充分な電子伝導性を有するには約 10 nm の最小厚みが必要である。

鏡板表面はガラス、金属またはプラスチックであつてもよい。例えばエポキシ接着剤は、密封を形成するのに充分濃厚であり系の密封を保障する。また金属はんだも使用できる。密封が特に機械的応力に対して抵抗力を有しなければならない場合には、接着剤またははんだを用いることによりガラス、プラスチックまたは金属よりなる鏡板表面を適用することが好ましい。

つぎの実施例に記載するタイプの鏡は、その製造または操作中に異なる利点を示す。このタイプの鏡は、被覆工程の間に、はじきが弱くかつ堆積

を達成できるので特に有利である。

例えば着色イオンが水素イオンである場合に、低い屈折性を有する層に好適な物質としては、 SiO_2 、 MgF_2 、 ThF_4 および水晶石が、また高い屈折性を有する層に好適な物質としては、 WO_3 、 MoO_3 、 $\text{WO}_3\text{-MoO}_3$ -混合物 および $\text{WO}_3\text{-MoO}_3\text{-M}_2\text{O}$ -混合物 (M はアルカリ金属である。)、 WO_3 -ガラス および ZrO_2 があるが、これらに限定されるものではない。

同一物質で少なくとも EC 層と同一厚みのイオン貯蔵層の製造に有用であることが立証され、また後者の性質は鏡の着色および光輝速度に正の影響を与している。

着色イオンが水素イオンであるべきであり、かつその貯蔵層中への包含が水素を含有する雰囲気内での鏡の処理により起るべき場合には、触媒性を有する層が最後の層として適用される。

触媒層および触媒電極は、適当な金属で作られた層であり、これは水素含有雰囲気から分子状水素を吸収でき、かつこれを水素原子に破壊するこ

したダクトを有難いので、より低い清浄室の状態で製造できる。この性質は、第二イオン伝導層の結果である。

上記鏡のあるものは、少ない数の層の結果として、幾分より良好な機械的安定性を有している。また、ある条件下では相対的に高価な透明電極なしに行なうことができるということも利点である。

通電着色鏡についての配列の実施例は、出発物質および本発明の属する技術分野において通常の知識を有する者に知られた製造方法を用いて本発明により製造され得るものが下記に記載されている。例えば、通電着色鏡は、つぎの視線配列により特徴づけられ得る。

実施例 1

- 1 - ガラス基材
- 2 - 透明電極
- 3 - 通電着色層
- 4 - 固体イオン伝導層
- 5 - 水素イオンを透過し得る反射体
- 6 - 固体イオン伝導層

- 7 - イオン貯蔵層
- 8 - 同時に電極として作用する触媒層
- 9 - 接着剤
- 10 - 鏡板表面

実施例 1 ~ 4 における鏡のイオン貯蔵層は、例えば希硫酸でイオン貯蔵層を覆い、かつインジウムワイヤで任意の個所に触れることにより水素でチャージされている。この方法の機構は、アール、エス、克蘭ダルおよびビー、ダブリュ、フオーナン (R. S. Crandall and B. W. Faughnan) によりアプライド、フィジカル、レター (Appl. Phys. Lett.) 第 26 巻第 120 ~ 121 頁 (1975 年) に記載されている。

実施例 2

- 1 - ガラス基材
- 2 - 透明電極
- 3 - 通電着色層
- 4 - 固体イオン伝導層
- 5 - 同時に電極として作用する水素透過性反射体
- 7 - イオン貯蔵層

- 9 - 接着剤
- 10 - 鏡板表面

実施例 5

- 1 - ガラス基材
- 2 - 透明電極
- 3 - 通電着色層
- 4 - 固体イオン伝導層
- 5 - 同時に電極として作用する水素透過性反射体
- 7 - イオン貯蔵層
- 6 - 固体イオン伝導層
- 11 - 水蒸気 (スチーム) を透過し得る電極
- 9 - 接着剤
- 10 - 鏡板表面

実施例 5 に記載した鏡におけるイオン貯蔵層中への外部の水素の取込みは、約 2 V の電圧が 5 および 11 (11 は正の極である。) に適用されたときに、外気から 11 を経由して 6 に拡散するスチームの電解により起る。現在この鏡はその操作に必要な水素を含んでおり、電極 2 および 5 を経由して操作される。

- 8 - 触媒層
- 9 - 接着剤
- 10 - 鏡板表面

実施例 3

- 1 - ガラス基材
- 2 - 透明電極
- 3 - 通電着色層
- 4 - 固体イオン伝導層
- 5 - 水素透過性反射体
- 7 - イオン貯蔵層
- 8 - 同時に電極として作用する触媒層
- 9 - 接着剤
- 10 - 鏡板表面

実施例 4

- 1 - ガラス基材
- 3 - 通電着色層
- 5 - 同時に電極として作用する水素透過性反射体
- 4 - 固体イオン伝導層
- 7 - イオン貯蔵層
- 8 - 同時に電極として作用する触媒層

上記実施例は、該実施例において一般的にまたは特別に記載されている反応物および／または操作条件を変えても、同様な成功をおさめることができる。上記記載から、本発明の属する技術分野において通常の知識を有する者であれば、本発明の精神および範囲から逸脱することなく、その本質的な特徴は容易に行なうことができ、かつ種々の利用および条件に合わせるために種々の変更を行なうことができることはもちろんである。

本明細書および実施例から明らかなように、本発明は、異なる光学定数に電氣的に切換え得る通電着色鏡を提供するのに工業的に有用である。

特許出願人 イエナ、グラスヴェルク、シュツト、ウント、ゲノツセンシャフト

代理人 弁理士 八 田 幹 雄



第1頁の続き

⑦発 明 者 ヨハネス・ツアウナー
ドイツ連邦共和国6500マインツ
・エルザーブラントシュトレー
ム-シュトラークセ33